

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

2/6

(11)Publication number : 61-041757  
(43)Date of publication of application : 28.02.1986

(51)Int.Cl. C23C 4/10  
C01G 25/00  
C04B 35/48

(21)Application number : 59-160238 (71)Applicant : HITACHI LTD  
(22)Date of filing : 01.08.1984 (72)Inventor : WATANABE HIROSHI  
CHIKAZAKI MITSUO  
KURODA TETSUO

## (54) ZRO2-BASE POWDER FOR HEAT INSULATING COATING

### (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the titled ZrO<sub>2</sub>-base powder having superior thermal shock resistance at a relatively low cost by simultaneously adding Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> to ZrO<sub>2</sub>.

CONSTITUTION: A powdery starting material consisting of about 2W5wt% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, about 3W4wt% Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and the balance ZrO<sub>2</sub> is sintered by heating at about 1,500° C for about 1hr. A solid phase is diffused during the sintering to form a solid soln. This solid soln. is ground to fine powder, and this fine powder is properly screened to obtain ZrO<sub>2</sub>-base powder for a heat insulating coating for the high temp. member of a gas turbine or the like. Said powder is stabilized ZrO<sub>2</sub>-base powder obtd. by substituting part of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in conventional powder with Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> so as to reduce the cost as well as to improve the thermal shock resistance.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

## ⑯ 公開特許公報 (A) 昭61-41757

⑯ Int. Cl.<sup>4</sup>  
 C 23 C 4/10  
 C 01 G 25/00  
 C 04 B 35/48

識別記号

厅内整理番号

7011-4K  
 7202-4G  
 7412-4G

⑯ 公開 昭和61年(1986)2月28日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全3頁)

⑯ 発明の名称 しや熱コーティング用ZrO<sub>2</sub>系粉末

⑯ 特願 昭59-160238

⑯ 出願 昭59(1984)8月1日

⑯ 発明者 渡辺 宏 日立市幸町3丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内

⑯ 発明者 近崎 充夫 日立市幸町3丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内

⑯ 発明者 黒田 哲郎 日立市幸町3丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内

⑯ 出願人 株式会社日立製作所 東京都千代田区神田駿河台4丁目6番地

⑯ 代理人 弁理士 高橋 明夫 外2名

## 明細書

発明の名称 しや熱コーティング用ZrO<sub>2</sub>系粉末

## 特許請求の範囲

1. ガスタービン高温部材のしや熱コーティング用ZrO<sub>2</sub>系粉末において、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とYb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が含有されていることを特徴とするしや熱コーティング用ZrO<sub>2</sub>系粉末。

## 発明の詳細な説明

## 〔発明の利用分野〕

本発明はガスタービン高温部材のしや熱コーティング用粉末に関するものである。

## 〔発明の背景〕

ガスタービン高温部材等の金属部材表面を熱伝導率の低いセラミックスでコーティングしてメタル表面温度を下げる、いわゆるしや熱コーティングが知られている。コーティング用セラミックスとしては熱伝導率が低く、耐熱衝撃性も比較的良好なY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>安定化ZrO<sub>2</sub>が一般的に用いられている。しかし、ガスタービン部材は急熱、急冷の過

程な熱サイクルを加えられるため耐熱衝撃性はまだ十分とは言えない状況である。そこで、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のかわりに、希土類酸化物で安定化したZrO<sub>2</sub>の耐熱衝撃性について検討した結果、Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>安定化ZrO<sub>2</sub>の耐熱衝撃性はY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>安定化ZrO<sub>2</sub>に比較して優れていることが明らかとなつた。しかし、Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に比較して価格が著しく高く、構造用材料に多量のYb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を使用することは不経済である。

## 〔発明の目的〕

本発明の目的は上記の欠点を解決し、耐熱衝撃性に優れ、しかも価格も比較的安価なガスタービン高温部材のしや熱コーティング用粉末を提供することにある。

## 〔発明の概要〕

本発明の特徴は、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>あるいはYb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を単独に添加するのではなく、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>およびYb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を同時に添加したことである。

従来より知られるCaO, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO以外に、純ZrO<sub>2</sub>と固溶体を作りマルテンサイト変態を緩和

すると予想される希土類酸化物セラミックスを  $ZrO_3$  に添加し、その耐熱衝撃性の検討を行なつた結果、 $ZrO_3 - Yb_2O_3$  系セラミックスの耐熱衝撃性が良好であることを見い出した。 $Yb_2O_3$  の含有量は 8 ~ 10 wt% 程度が良い。しかし、 $Yb_2O_3$  は  $Y_2O_3$  に比較して価格が著しく高いことから考えて、8 ~ 10 wt% の  $Yb_2O_3$  を用いることは不経済である。そこで、従来の  $Y_2O_3$  安定化  $ZrO_3$  の  $Y_2O_3$  の一部を  $Yb_2O_3$  で置き換えることにより、比較的少量の  $Yb_2O_3$  を用いることにより  $Y_2O_3$  安定化  $ZrO_3$  の耐熱衝撃性を改善する方法を検討した。

その結果、 $Y_2O_3$  の一部を  $Yb_2O_3$  で置き換えた  $ZrO_3 - Y_2O_3 - Yb_2O_3$  系セラミックスは、 $ZrO_3 - 8 \sim 10$  wt%  $Yb_2O_3$  と同程度の優れた耐熱衝撃性を有することを見い出した。 $Y_2O_3$  の含有量は 2 ~ 5 wt%、 $Yb_2O_3$  の含有量は 3 ~ 4 wt% 程度が良い。

これらの組成を有する粉末は、例えば調合 → 烧結 → 粉碎 → 整粒などの工程によつて製造される。

第 1 表 試料粉末の組成 (wt%)

番	$ZrO_3$	$Y_2O_3$	$Yb_2O_3$
1	9.3	7.0	—
2	9.3	6.0	1.0
3	9.3	5.0	2.0
4	9.3	4.0	3.0
5	9.3	3.0	4.0
6	9.3	2.0	5.0
7	9.2	—	8.0

第 1 図はしや熱コーティング用粉末の作成過程を示す図である。純  $ZrO_3$ 、 $Yb_2O_3$ 、 $Y_2O_3$  粉末 (粒径: 2 ~ 3  $\mu$ ) を規定量混合し 1500°C で焼結した後、焼結体を粉碎して微粉末にした。焼結中に固相拡散が起り固溶体が形成される。

次に、作製された粉末を耐熱合金板 (ハスティメ) にプラズマ溶射によりコーティング処理して熱衝撃試験片とした。第 2 図は熱衝撃試験片の詳細である。耐熱合金板 3.0 の寸法は 1.5  $\phi \times 3$   $\text{mm}^2$  である。セラミックス層 1.0 の厚さは 300  $\mu$  である。

特開昭 61- 41757(2)

このしや熱コーティング用粉末を用いて金属部材にコーティングするにはプラズマ溶射手段が好適であるが、その他の手段も採用できる。

金属部材表面にコーティングするに際しては、セラミック層と金属母層との間に結合力を高める中間層を形成することが好ましい。

このようないしや熱コーティング層を形成するに好適な実機部材としては、耐熱衝撃性を要求される、ガスターピンの燃焼器ライナー、ブレード、ノズル等が、挙げられる。

#### 【発明の実施例】

試料として  $Y_2O_3$  および  $Yb_2O_3$  の含有量を変化させた  $ZrO_3 - Y_2O_3 - Yb_2O_3$  系セラミックスを用いた。第 1 表に用いた試料の組成を示す。

ムである。母材 3.0 とセラミックス層 1.0 との間には結合力を高めるために  $Ni - Cr - Al - Y$  の粉末を溶射して中間層 2.0 を形成し中間層の厚さは 100  $\mu$  とした。

第 2 表に熱衝撃試験結果を示す。表中には従来しや熱コーティング用セラミックスとして一般的に用いられている  $ZrO_3 - 7$  %  $Y_2O_3$  の結果、および、耐熱衝撃性が  $ZrO_3 - 7$  %  $Y_2O_3$  より優れていることが確認された  $ZrO_3 - 8$  %  $Yb_2O_3$  の結果もあわせて示した。

第 2 表

番	組成	熱衝撃 <sup>*</sup> (健全数) (試料数)
1	7 % $Y_2O_3$	2 ケ / 8 ケ
2	6 % $Y_2O_3$ + 1 % $Yb_2O_3$	2 ケ / 8 ケ
3	5 % $Y_2O_3$ + 2 % $Yb_2O_3$	3 ケ / 8 ケ
4	4 % $Y_2O_3$ + 3 % $Yb_2O_3$	5 ケ / 8 ケ
5	3 % $Y_2O_3$ + 4 % $Yb_2O_3$	4 ケ / 8 ケ
6	2 % $Y_2O_3$ + 5 % $Yb_2O_3$	5 ケ / 8 ケ
7	8 % $Yb_2O_3$	5 ケ / 8 ケ

\* 热衝撃試験: 1100°C → 室温 10 回

熱衝撃試験は 1100°C に加熱した電気炉中に急速に入れ、30 分保持したのち、急冷 (500°C/min) するサイクルを 10 回くり返した。熱衝撃試験後のセラミックスコーティングの破損、剥離などの状況から耐熱衝撃性を評価した。熱衝撃試験を行なつた試料数のうち、健全であつた試料数の割合を示した。表 2 より、Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の割合が多くなるにつれて、耐熱衝撃性が良好になることが明らかであり、ZrO<sub>2</sub> - 4% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 3% Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系セラミックスでは、8 ケ中 5 ケが健全であり、ZrO<sub>2</sub> - 8% Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と同程度の優れた耐熱衝撃性を有する。

#### 〔発明の効果〕

以上の通り本発明に係る ZrO<sub>2</sub> - 4% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 3% Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系セラミックスを用いたコーティング層は耐熱衝撃性に優れている。しかも高価な Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は約 3 wt% と比較的の少量しか使用しておらず、本粉末を構造用部材に多量に使用する場合に経済的に有利である。

図面の簡単な説明

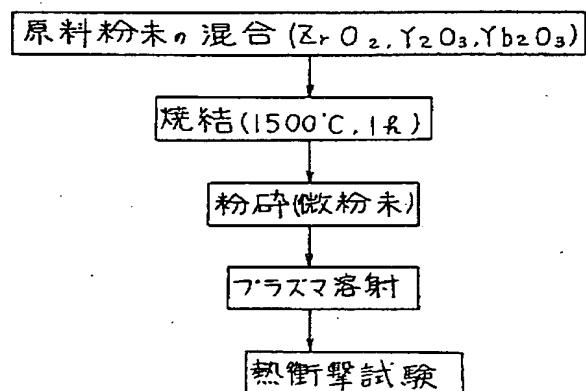
特開昭61-41757(3)

第 1 図は本発明の一実施例のしや熱コーティング用粉末の製造過程を示す説明図、第 2 図は熱衝撃試験片の断面図である。

10 …セラミック層、20 …中間層、30 …母材。

代理人 弁理士 高橋明夫

#### 第 1 図



#### 第 2 図

